

2020年度 総合化学院修士課程

入学試験問題

総合基礎科目（総合基礎化学）

（専門基礎科目も解答しなさい）

2019年8月8日（木） 9：30～12：00

（専門基礎科目の試験時間も含む）

注意事項

- （1） 全設問に解答しなさい。
- （2） 配点は100点である。
- （3） 解答は設問毎に所定の答案用紙に記入しなさい。
- （4） 答案用紙の所定の欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- （5） 草案用紙は2枚ある。
- （6） 問題紙、草案用紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (1/5)
------	--------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 電子のような質量の小さな粒子の運動は、量子力学の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{i})$$

を満たす波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ を用いて記述される。水素原子核に束縛された1電子の量子力学的運動状態について、以下の問 (ア) ~ (ウ) に答えなさい。

(ア) \hat{H} は全エネルギーに対応する演算子であるが、その名称は人名に由来している。

この演算子名を英語で答えなさい。

(イ) 水素原子の電子の換算質量を μ として、運動エネルギーに対応する演算子を

(x, y, z) 座標を変数として記しなさい。

(ウ) 下線で示した運動状態を表す波動関数は、水素原子核を中心とする極座標を用いて

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi) \quad (\text{ii})$$

の形で厳密に表すことが出来る。ここで $R_{n,\ell}(r)$ は動径波動関数、 $Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi)$ は球面調和関数である。

1) n, ℓ, m_ℓ はある範囲の整数を取る。 n, ℓ, m_ℓ のうちその値が変わると式 (i) のエネルギー E が変化するものの記号をすべて挙げ、それぞれの名称と共に答えなさい。

2) $n=3$ の場合、 ℓ の取り得る値とそれぞれに対応する m_ℓ の取り得る値をすべて答えなさい。

3) $n=1, \ell=0, m_\ell=0$ の波動関数の動径波動関数 $R_{1,0}(r)$ の概形を、横軸を r 、縦軸を $R_{1,0}(r)$ として記しなさい。 (つづく)

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (2/5)
------	--------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

4) 3) の動径波動関数 $R_{1,0}(r)$ について動径分布関数 $4\pi r^2 [R_{1,0}(r)]^2$ を考える。

横軸を r , 縦軸を動径分布関数 $4\pi r^2 [R_{1,0}(r)]^2$ として, この関数の概形を記しなさい。ただし, a_0 はボーア半径である。

(2) 二酸化炭素について次の問 (ア) ~ (ウ) に答えなさい。

(ア) 二酸化炭素分子の重心の並進運動の自由度は であり, 回転運動の自由度は で, 振動運動の自由度は である。

空欄 ~ にあてはまる数値を答えなさい。

(イ) 二酸化炭素分子の回転運動の自由度が である理由を答えなさい。

(ウ) 気相の二酸化炭素分子の回転のエネルギー準位間隔は気相の二硫化炭素分子の回転のエネルギー準位間隔より大きい, その直接的な理由を下の 1) ~ 4) の中から二つ選び記号で答えなさい。

- 1) 酸素原子は硫黄原子よりも価電子数が少ないため。
- 2) C-O 結合距離が C-S 結合距離よりも短いため。
- 3) 酸素原子は硫黄原子よりも電気陰性度が大きいため。
- 4) 酸素原子は硫黄原子よりも質量が小さいため。

(3) 単原子分子完全気体の定圧熱容量は気体分子1モルあたり $\frac{5}{2}R$ である。ただし R は

気体定数である。気体の窒素 (N_2) 1モルあたりの定圧熱容量は1気圧下 25°C ではどのような値になると考えられるか。下の (ア) ~ (エ) の中から最も近い値を選び記号で答えなさい。

(ア) $\frac{5}{2}R$

(イ) $\frac{7}{2}R$

(ウ) $4R$

(エ) $\frac{9}{2}R$

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (3 / 5)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問2 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 3種類の四フッ化物 SiF_4 , SF_4 , XeF_4 について, 以下の問(ア), (イ)に答えなさい。

(ア) AB_4 型の分子の構造は, (a)四面体形, (b)平面四角形, (c)四角錐形, (d)シーソー形の4種類に大別される。原子価殻電子対反発モデル(VSEPRモデル)を用いて, 3つの分子に対して最も適切な構造を記号で答え, さらに分子の形の特徴がわかるように図示しなさい。

(イ) 永久双極子モーメントを持つ分子をすべて選んで化学式で答えなさい。

(2) 下の図1は, O原子の2sおよび2p軌道からなる O_2 分子軌道の相対的なエネルギー準位の位置関係を示している。この図に関して以下の問(ア)~(ウ)に答えなさい。

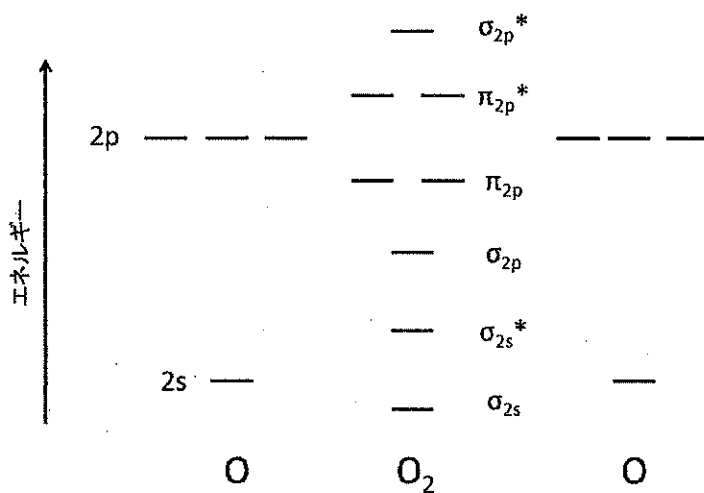


図1 O_2 の分子軌道エネルギー準位図

(ア) O_2 分子のエネルギー準位図に, 電子配置を記入しなさい。

(イ) O_2 と O_2^- の結合次数を求め, どちらの結合距離が短いか答えなさい。

(ウ) O_2 , O_2^- , O_2^{2-} , O_2^+ , NO , N_2 のなかで常磁性を示すものをすべて挙げなさい。

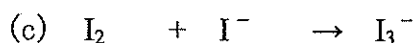
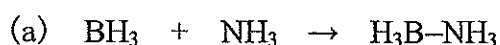
総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (4 / 5)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 以下の(a)~(c)の反応でルイス酸として働いているのはそれぞれ何か, 化学式で答えなさい。



(2) AgClの溶解度とそのHCl水溶液添加の効果に関する以下の問(ア)~(ウ)に答えなさい。ただし, 溶解度積 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とし, 溶液中のすべてのイオンの活量係数は1.0とする。

(ア) 水に対するAgClの溶解度 S を mol dm^{-3} の単位で求めなさい。

(イ) 濃度 0.10 mol dm^{-3} のHCl水溶液中でのAgClの溶解度 S を求めなさい。ただし, 溶解平衡以外の副反応は起こらないものとする。

(ウ) HCl水溶液の添加によるAgClの溶解度 S は, 実際には $\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$ の反応によりジクロリド錯体が生成することで影響される。ジクロリド錯体の全生成定数 $\beta = [\text{AgCl}_2^-]/[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2 = 1.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$ として以下の問(a)~(d)に答えなさい。

(a) Ag^+ の分率 $\alpha = [\text{Ag}^+]/([\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-])$ を, β と $[\text{Cl}^-]$ で表す式を書きなさい。

(b) AgClの溶解度 S を, K_{sp} と β と $[\text{Cl}^-]$ で表す式を書きなさい。

(c) AgClの溶解度 S が, 最も小さくなる時の塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ を求めなさい。

(d) 最小となったAgClの溶解度 S を求めなさい。

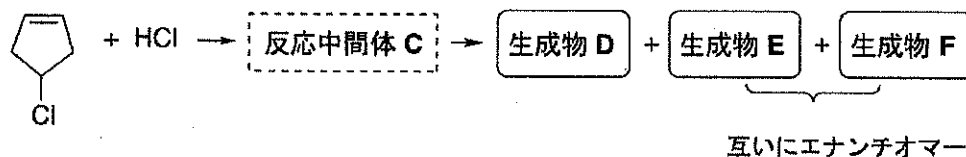
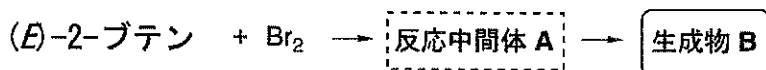
総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (5 / 5)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問4 以下の問(1), (2)に答えなさい。

- (1) 次の求電子付加反応の反応式について、空欄にあてはまる反応中間体または生成物A~Fの構造式をそれぞれの立体化学がわかるように書きなさい。ただし、生成物D, E, Fは異性体であり、生成物EとFは互いにエナンチオマーである。



- (2) 界面活性剤(G, H)の合成経路として考えられる次の各式について、空欄G, Hには構造式を、X~Zには反応に用いられる試薬(または試薬の組み合わせ)を書きなさい。

